Zur Kenntnis des
α-Methylphenylhydrazins
sowie
einiger Azoniumverbindungen

Inaugural - Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Henri Peyau

aus Braunschweig.

AGAD.
LUBD.BAT.
BIBL.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1901

Ref.: Herr Prof. Dr. Michaelis.

SEINER LIEBEN MUTTER

IN HERZLICHER DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER

Einleitung.

Die Hydrazine leiten sich, ebenso wie die Amine vom Ammoniak, von dem Hydrazin oder Diamid $H_2N—NH_2$ ab. Schon lange bevor das freie Hydrazin von Curtius[1] dargestellt worden war, kannte man Derivate desselben, von denen die von Emil Fischer[2] entdeckten aromatischen Hydrazine die grösste Bedeutung beanspruchen.

E. Fischer stellte zuerst im Jahre 1875 das freie Phenylhydrazin aus dem phenylhydrazinsulfosauren Kali dar, indem er dasselbe durch Kochen mit Salzsäure in Phenylhydrazinchlorhydrat umwandelte und daraus durch Fällen mit Natronlauge das freie Phenylhydrazin abschied.

Die einfachsten Derivate des Phenylhydrazins erhält man durch Ersetzung eines Wasserstoffatomes in der Imido- und Amidogruppe gegen einen Alkyl- oder Säurerest.

Die dadurch entstandenen unsymmetrischen Phenylhydrazine wurden nach einem Vorschlag von A. Michaelis[3] als α-, die symmetrischen als β-Verbindungen bezeichnet.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27. 775.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8. 589.
[3]) Annalen 252. 269.

E. Fischer[1] stellte das α-Methylphenylhydrazin zuerst her, indem er Monomethylanilin durch Behandeln mit Salzsäure und Natriumnitrit in Nitrosamin überführte und dieses mit Eisessig und Zinkstaub in der Kälte reduzierte. Das auf diese Weise erhaltene α-Methylphenylhydrazin ist nie ganz rein, sondern enthält stets Monomethylanilin und zwar in um so grösserer Menge, je stärker die Reduktion und je höher die Temperatur war. Die besten Resultate erhält man, wenn man die Temperatur nicht über 10—20 ° steigen lässt.

Um das gebildete α-Methylphenylhydrazin vom Monomethylanilin zu trennen, benutzte E. Fischer die Eigenschaft des schwefelsauren Salzes des α-Methylphenylhydrazins, in absolutem Alkohol schwerer löslich zu sein als die Methylanilinverbindung.

Zu diesem Zwecke behandelte er das Basengemenge mit der berechneten Menge 40%iger Schwefelsäure und fällte mit absolutem Alkohol das schwefelsaure Methylphenylhydrazin aus. Nachdem er das letztere durch Umkrystallisieren gereinigt hatte, löste er in Wasser und fällte dann die freie Base mit Natronlauge aus.

Tafel[2] stellte das α-Methylphenylhydrazin dar, indem er Methylbenzolylphenylhydrazin mit konzentrierter Salzsäure auf 100 ° erhitzte. Hierbei spaltete sich das Methylbenzoylphenylhydrazin in Benzoesäure und α-Methylphenylhydrazin.

---

[1]) Annalen. 190. 152; 236. 198.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft. 18. 1744.

Das α-Methylphenylhydrazin reduziert Fehling's Lösung erst beim Erwärmen, zum Unterschied von Phenylhydrazin, welches schon in der Kälte auf Fehling's Lösung einwirkt. Eine wichtige Reaktion auf Hydrazine ist die Eigenschaft, sich mit Ketonen und Aldehyden unter Wasseraustritt zu kondensieren.

Den Beweis, dass bei der Kondensation von Phenylhydrazin mit Aldehyden die Wasserstoffatome aus der NH_2-Gruppe des Phenylhydrazins mit dem Sauerstoff der Aldehydgruppe CHO austreten, lieferten Michaelis[1] und Philips, indem sie aus Benzaldehydhydrazon

$$C_6H_5CH=N.NH.C_6H_5$$

durch Aethylierung dasselbe Aethylderivat erhielten wie aus α-Aethylphenylhydrazin

$$\begin{array}{l} C_6H_5N-NH_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C_2H_5 \end{array}$$

und Benzaldehyd.

Sie lieferten also den Beweis, dass den Condensationsprodukten von Phenylhydrazin und Aldehyden die Constitution

$$C_6H_5NH.NCH.R$$

zukommt und nicht, wie ebenfalls angenommen wurde

$$C_6H_5N\begin{array}{l}\diagup NH \\ \diagdown C.H.R\end{array}$$

Ebenso wie Phenylhydrazin kondensiert sich auch α-Methylphenylhydrazin mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt zu Hydrazonen.

---

[1]) Annalen 252. 295.

Das erste Methylphenylhydrazon wurde von J. Degen[1] dargestellt, indem er reines α-Methylphenylhydrazin mit Aceton im Überschuss zusammenbrachte. Es bildete sich schon in der Kälte ein Öl, das Fehling's Lösung nicht mehr reduzierte und folgende Zusammensetzung hatte:

$$C_6H_5N(CH_3)-N=C(CH_3)_2$$

Erwärmt man das Acetonmethylphenylhydrazon mit verdünnten Mineralsäuren, so tritt vollständige Zerlegung ein, in Aceton und Methylphenylhydrazon.

Aus dem Acetonmethylhydrazon erhielt Degen[2] das Dimethylindol, indem er 1 Teil Hydrazon mit 5 Teilen gepulvertem trockenen Chlorzink 3 bis 4 Stunden lang im Ölbad auf 130° erhitzte, dann mit heissem Wasser versetzte und mit Schwefelsäure ansäuerte. Durch Destillation mit Wasserdampf wurde das Dimethylindol gereinigt. Es bildet aus heissem Ligroin umkrystallisiert, feine weisse Nadeln, die bei 56° schmelzen.

Degen[3] erhielt das Acetophenonmethylphenylhydrazon durch Erhitzen molekularer Mengen Acetophenon mit Methylphenylhydrazin auf dem Wasserbade. Durch Ausscheiden von Wasser trübte sich das Gemisch nach kurzer Zeit und erstarrte beim Erkalten fast vollständig zu einem Krystallbrei.

---

[1]) Annalen 236. 152.

[2]) Annalen 236. 153.

[3]) Annalen 236. 154.

Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man α-Methylphenylhydrazin mit Acetophenon in der Kälte 12 Stunden stehen lässt.

Das Acetophenonmethylphenylhydrazon wird beim Erwärmen mit Salzsäure, analog der Acetonverbindnng, gespalten in Acetophenon und Methylphenylhydrazin.

Elbers[1] stellte das Benzylidenmethylphenylhydrazon dar, indem er molekulare Mengen Methylphenylhydrazin und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung zusammenbrachte, worauf fast sofortige Krystallisation erfolgte.

Denselben Körper erhielt er durch Erhitzen von trockener Methylphenylhydrazinphenylglyoxylsäure im Ölbad auf 120°. Hierbei erleidet der Körper eine komplizierte Zersetzung unter Abspaltung von CO_2. Als Rückstand blieb ein braunes Öl, welches neben unbekannten Produkten Bittermandelöl, Monomethylanilin und in verhältnismässig geringer Menge Benzylidenmethylphenylhydrazin enthielt. — Dasselbe schied sich bei längerem Stehen des Öls in der Kälte in Krystallen ab, die abfiltriert und aus Petroläther umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 104° zeigten. Auch Säurereste lassen sich in das Phenylhydrazin einführen und zwar erhält man bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Phenylhydrazin nur β-Derivate.

---

[1]) Annalen 227, 352.

E. Fischer[1] erhielt bei Behandlung von Phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid oder beim Kochen der Base mit Eisessig β-Acetylphenylhydrazin

$$C_6H_5NH - NH(C_2H_3O)$$

Die gleiche Verbindung stellte Just[2] durch Erwärmen von Phenylhydrazin mit Acetamid dar.

Die Homologen des Phenylhydrazins so z. B. das α-Äthylphenylhydrazin wurden zuerst von E. Fischer dargestellt, indem er Äthylphenylnitrosamin in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig reduzierte und dann das erhaltene Basengemenge, welches aus Äthylphenylhydrazin und Äthylanilin bestand, nach der für die Methylverbindung gegebenen Vorschrift[3] trennte.

Michaelis[4] und Philips stellten das Äthylphenylhydrazin aus dem Natriumphenylhydrazin dar, welches sie durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NH\,NH_2 + Na =$$
$$C_6H_5N\,Na\,NH_2 + C_6H_5NH_2 + NH_3$$

erhielten.

Das auf diese Weise erhaltene Natriumphenylhydrazin, welches stets geringe Beimengungen von Anilin sowie unverändertem Phenylhydrazin enthält, die durch Destillation nicht vollständig entfernt werden können, wurde durch sofortiges Übergiessen

---

[1]) Annalen 190, 129.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. 1202.
[3]) Annalen 190. 153.
[4]) Annalen 252. 270.

mit Benzol vor Zersetzung geschützt und in einem Kolben mit Rückflusskühler der Einwirkung der berechneten Menge Bromäthyl unterworfen. Die Reaktion, die schon in der Kälte beginnt, wurde durch 2 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt.

Nachdem das Reaktionsprodukt durch wiederholtes Waschen mit Wasser vom Bromnatrium sowie von dem durch Einwirkung von Bromäthyl auf α-Äthylphenylhydrazin gebildeten Diäthylphenylhydrazoniumbromid befreit war, wurde es mit Ätzkali getrocknet und das Benzol auf dem Wasserbade abdestilliert. Um das α-Äthylphenylhydrazin vom Phenylhydrazin und Anilin zu trennen, wurde das von Benzol befreite Gemisch mit konzentrierter Salzsäure behandelt, in welcher das salzsaure Salz des α-Äthylphenylhydrazins leicht löslich, das des Phenylhydrazins und Anilins jedoch schwer löslich ist, filtriert und aus dem Filtrat mit Natronlauge die freie Base erhalten.

Robisch[1] stellte das α-Äthylphenylhydrazin ebenfalls aus dem Natriumphenylhydrazin dar, benutzte jedoch zur Trennung des α-Äthylphenylhydrazins vom Phenylhydrazin und Anilin die Eigenschaft des salzsauren Salzes des α-Methylphenylhydrazins in kaltem Chloroform sowie in heissem Benzel leicht löslich zu sein. Zu diesem Zwecke löste er die rohe Base in der 5fachen Menge trockenem Chloroform und leitete in diese Lösung

[1]) Inaugural-Dissertation, Rostock 1897.

getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung, wobei eine geringe Abscheidung von salzsaurem Anilin bezw. Phenylhydrazin stattfand, welche er in der Kälte abfiltrierte. Aus der auf dem Wasserbade eingeengten Chloroformlösung erhielt er dann das salzsaure Äthylphenylhydrazin in derben Krystallen, welche durch nochmaliges Lösen in Chloroform und Fällen mit Benzol vollständig weiss wurden. Aus der wässrigen Lösung erhielt er dann durch Fällen mit Natronlauge die freie Base.

Ebenso wie in das Phenylhydrazin lassen sich auch in die alkylierten Hydrazine Säurereste einführen.

Lütgert[1] stellte aus α - Äthylphenylhydrazin und Chlorkohlensäureester das Urethan des α-Äthylphenylhydrazins oder den Äthylester der Äthylphenylcarbazinsäure dar, indem er 2 Moleküle α-Äthylphenylhydrazin in 3fach ätherischer Lösung mit 1 Molekül Chlorkohlenstoffsäureester, ebenfalls in ätherischer Lösung, allmählich und unter guter Kühlung zusammenfügte. Es schied sich alsbald neben salzsaurem Äthylphenylhydrazin ein Öl aus, das nach Abfiltrieren des salzsauren Hydrazins und Verdunsten des Äthers in der Kälte krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden aus viel Wasser umkrystallisiert, und man erhielt so feine weisse Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 38 ° zeigten und nach folgender Gleichung entstanden waren:

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Rostock 1897, pag. 24.

$$2\,C_6H_5N(C_2H_5)-NH_2 + COOC_2H_5Cl =$$
$$= C_6H_5N(C_2H_5)-NHCOOC_2H_5 +$$
$$+ C_6H_5N(C_2H_5)-NH_2.HCl$$

In analoger Weise wurde das Urethan des Benzylphenylhydrazins oder der Äthylester der Benzylphenylcarbazinsäure hergestellt. Hierbei verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5N(C_7H_7)-NH_2 + COOC_2H_5Cl =$$
$$= C_6H_5N(C_7H_7)-NHCOOC_2H_5$$
$$+ C_6H_5N(C_7H_7)-NH_2.HCl$$

Das Urethan des Benzylphenylhydrazins ist ebenfalls ein fester Körper, der einen Schmelzpunkt von 57 ⁰ zeigt.

Durch Einwirkung von Chloressigsäureester auf α-Äthylphenylhydrazin erhielt Lütgert[1] den Äthylphenylhydrazinoessigester nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5N(C_2H_5)-NH_2 + CH_2ClCOOC_2H_5 =$$
$$= C_6H_5N(C_2H_5)-NHCH_2COOC_2H_5 +$$
$$+ C_6H_5N(C_2H_5)-NH_2.HCl$$

[1]) Lütgert, Inaugural-Dissertation, Rostock 1897, pag. 24.

In analoger Weise wurde der Benzylphenylhydrazinoessigester

$$C_6H_5N(C_7H_7)-NHCH_2COOC_2H_5$$

aus α-Benzylphenylhydrazin und Chloressigsäureester hergestellt.

E. Fischer[1] und Ehrhardt gelangten durch Oxydieren von α-Äthylphenylhydrazin in alkoholischer oder ätherischer Lösung mit Quecksilberoxyd zu festen, wohlcharakterisierten Verbindungen, den Tetrazonen.

Als tertiäre Basen verbinden sich das α-Methylphenylhydrazin und α-Äthylphenylhydrazin direkt mit einem Molekül Brom- oder Jodalkyl zu gut krystallisierenden Körpern, welche in jeder Beziehung das Verhalten der Ammoniumverbindungen zeigen.

Genauer untersucht sind diese Verbindungen in der Äthylreihe.

E. Fischer[2] erhielt durch Einwirkung von Bromäthyl auf α-Äthylphenylhydrazin das Diäthylphenylhydrazoniumbromid.

Durch Behandeln von Phenylhydrazin mit Bromäthyl erhielten E. Fischer und Ehrhardt[3] neben unverändertem Phenylhydrazin

Diäthylphenylazoniumbromid

$C_6H_5N_2H_2(C_2H_5)_2Br$

---

[1]) Annalen 199. 325.
[2]) Annalen 190. 107.
[3]) Annalen, 199. 325.

α-Äthylphenylhydrazin

$$C_6H_5N(C_2H_5)-NH_2$$

und das symmetrische Isomere

$$C_6H_5NH-NHC_2H_5,$$

welches sie auf Grund seiner Beziehungen zum Hydrazobenzol als Hydrazophenyläthyl bezeichneten.

Das Diäthylphenylhydrazoniumbromid bildet feine weisse Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind, in wasserfreiem Äther dagegen unlöslich.

A. Michaelis[2] und Philips untersuchten die Einwirkung von Benzaldehyd auf Diäthylphenylazoniumbromid. Da die $-NH_2$gruppe der Hydrazine sich sehr leicht mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt kondensiert, so konnte man erwarten, dass auch die $-NH_2$gruppe der Ammoniumverbindungen kondensationsfähig wäre.

Es hätte infolgedessen die Einwirkung von Benzaldehyd auf Diäthylphenylazoniumbromid nach folgender Gleichung vor sich gehen können:

$$C_6H_5N(C_2H_5)(Br.)-NH_2 + C_6H_5CHO =$$

$$= H_2O + C_6H_5N(C_2H_5)(Br)-N=CH.C_6H_5$$

[1]) Annalen. 252. 274.

Dies war jedoch nicht der Fall. Beim Erhitzen des Gemenges in alkoholischer Lösung im Rohr auf 120° blieb es unverändert; erhitzte man dasselbe auf 170—180°, nachdem man es vorher in Benzol gelöst hatte, so trat eine Reaktion ein, die jedoch komplizierter Natur war und auf einer Zerstörung der Hydrazingruppen beruhte.

Es stellte sich also heraus, dass die $-NH_2$gruppe der Azoniumverbindungen sich im Gegensatz zu den $-NH_2$gruppen der Hydrazine nicht mehr mit Ketonen und Aldehyden kondensiert; ebenso hatte E. Fischer schon früher gezeigt, dass die $-NH_2$-gruppe sich nicht mehr mit Säuren verbindet.

Es war nun nicht uninteressant zu erfahren, ob Azoniumverbindungen, in denen die H-Atome der Amidogruppe durch Aldehyd- oder Ketonreste ersetzt sind, existenzfähig sind und wie man dieselben herstellen kann.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. Michaelis habe ich versucht, einige solcher Azoniumverbindungen darzustellen. Ich erhielt dieselben als feste wohlcharakterisierte Verbindungen dadurch, dass ich zunächst das α-Methylphenylhydrazin mit einigen Ketonen und Aldehyden kondensierte und erst auf die Kondensationsprodukte Jodmethyl einwirken liess. In der nachfolgenden Arbeit sind die näheren Einzelheiten der angestellten Versuche, die Darstellung und Eigenschaften der untersuchten Körper sowie eine Reihe von Derivaten des α-Methylphenylhydrazins beschrieben.

Experimenteller Teil.

Darstellung von α-Methylphenylhydrazin.

Die Darstellung dieses Körpers geschah nach der von E. Fischer[1] gegebenen Vorschrift. 20 Teile Monomethylanilin wurden in 16 Teilen Salzsäure (spec. Gew. 1,19) und 40 Teilen Wasser gelöst. Die Lösung wurde bei 0° mit konzentrierter, mit Schwefelsäure neutralisierter Natriumnitritlösung in kleinen Portionen versetzt und nach jedem Zusatz kräftig geschüttelt. Sobald sich nach einem geringen Überschuss von Nitrit salzsaures Dimethylanilin, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist, ausschied, war die Reaktion beendet. Ausser der anfangs gelben, später dunkelbraunen Lösung schied sich das Nitrosamin als dunkelgefärbtes Öl ab, welches ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Äthers durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt wurde. Das auf diese Weise erhaltene Nitrosamin wurde nach den Angaben von E. Fischer[2] zu α-Methylphenylhydrazin verarbeitet.

---

[1]) Annalen 190, 151.
[2]) Annalen 236. 198.

18 g Nitrosamin wurden in 85 g Eisessig gelöst und diese Lösung allmählich und unter kräftigem Umrühren in ein Gemenge von 130 g Wasser mit 80 g Zinkstaub eingetragen, wobei die Temperatur durch Zusatz von Eis zwischen 10 und 20° gehalten wird. Alsdann wurde das Gemisch, nachdem es einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen war, bis nahe zum Sieden erwärmt, heiss filtriert und der zurückbleibende Zinkstaub mehrmals mit sehr verdünnter, warmer Salzsäure ausgezogen.

Die saure Lösung wurde mit einem grossen Überschuss sehr konzentrierter Natronlauge versetzt und das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über kohlensaurem Kali wurde der Äther verdampft, wobei ein Öl zurückblieb, welches zum grössten Teil aus Hydrazin bestand, aber ausserdem auch Methylanilin enthielt.

E. Fischer benutzte nun zur Trennung des α-Methylphenylhydrazins von Anilin die Eigenschaft des schwefelsauren Salzes des letzteren in absolutem Alkohol leichter löslich zu sein als das des Hydrazins. Zu diesem Zwecke versetzte er die Rohbase mit der berechneten Menge 40%iger Schwefelsäure, kühlte das Gemisch auf 0° ab, verdünnte mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols und filtrierte auf einer gut wirkenden Saugpumpe. Den Rückstand befreite er durch Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge, wobei der grösste Teil des Methylanilins, allerdings mit nicht unbeträchtlichen Mengen des Hydrazins in Lösung ging.

Zur vollständigen Reinigung krystallisierte er das abgeschiedene schwefelsaure Salz einmal aus siedendem Alkohol um, filtrierte die feine, weisse Krystallmasse und trocknete letztere bei 100°. Durch Übersättigen der wässrigen Lösung mit Natronlauge erhielt er die Base als farbloses Öl.

Ich benutzte zur Darstellung der reinen Base die Eigenschaft des salzsauren Salzes derselben, in kaltem Chloroform sowie in heissem Petroläther leicht löslich zu sein, eine Eigenschaft, auf die mich Herr Professor A. Michaelis aufmerksam machte.

Es wurde deshalb das rohe α-Methylphenylhydrazin mit dem 5fachen Volumen trockenen Chloroforms verdünnt und in diese Lösung ein Strom getrockneten Salzsäuregases bis zur Sättigung eingeleitet. Aus der auf dem Wasserbade konzentrierten Chloroformlösung schied sich beim Erkalten das salzsaure α-Methylphenylhydrazin in weissen Krystallen ab; dieselben wurden nochmals in Chloroform gelöst und aus der eingeengten Lösung durch Petroläther als feine weisse Nadeln abgeschieden.

Analysen:

Halogenbestimmung:

0,3246 g Substanz ergaben 0,2900 g Ag Cl entsprechend 0,0715 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
22,34 % Cl.	22,03 Cl.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

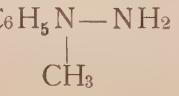
0,2218 g Substanz ergaben 0,4293 g CO_2 und 0,1437 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 53,02 %	C = 52,78 %
H = 6,94 „	H = 7,2 „

Das salzsaure Methylphenylhydrazin schmilzt bei 137°, beim Stehen an der Luft färbt es sich sehr bald rosa, nach Wochen tritt, indem es sich dunkelrot färbt, Zersetzung ein.

In Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform ist es leicht löslich, in wasserfreiem Benzol und Petroläther löst es sich in der Kälte schwer, in der Wärme leichter.

α-Methylphenylhydrazin.



Das erhaltene salzsaure Methylphenylhydrazin wurde in Wasser gelöst, mit konz. Natronlauge versetzt, und das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert Die ätherische Lösung wurde mit kohlensaurem Kali getrocknet und das nach Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert.

Das α-Methylphenylhydrazin ist frisch destilliert ein fast farbloses Öl, welches sich an der Luft sofort schwach gelb färbt; nach einiger Zeit geht die Farbe in goldgelb über und später färbt sich die Flüssigkeit von der Oberfläche aus dunkelrot; bei langem Stehen an der Luft erleidet das Öl tiefgehende Zer-

setzung Hinsichtlich der anderen Eigenschaften der Base wurden dieselben Beobachtungen gemacht, wie dies von E. Fischer[1] angegeben.

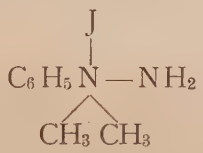
Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1712 g Substanz ergaben bei 13° und 759 mm Barometerstand 32,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
22,95 % N	22,62 % N

α-Methylphenylhydrazin und Jodmethyl.



10 g frisch destilliertes α-Methylphenylhydrazin wurden in 10 g wasserfreiem Äther gelöst und mit 13 g (etwas mehr als der berechneten Menge) Jodmethyl versetzt. Das Gemisch wurde in einem verschlossenen Kolben sich selbst überlassen. Schon nach einiger Zeit schieden sich feine weisse Nadeln des Jodmethylates des α-Methylphenylhydrazins ab. Nach dreistündigem Stehen war die Reaktion beendet. Die Masse wurde nach Verdunsten des überschüssigen Methyljodids und Äthers in wenig heissem absolutem Alkohol gelöst und mit viel wasserfreiem Äther gefällt; hierbei schied sich das Jodmethylat in feinen

[1] Annalen 236. 198.

glänzenden Blättchen ab, die nach wiederholtem Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Äther völlig farblos wurden.

Analysen:

Jodbestimmung:

0,183 g Substanz ergaben 0,1617 g AgJ entsprechend 0,0873 g J.

Berechnet:	Gefunden:
48,10 % J	47,76 % J.

Stickstoffbestimmung:

0,1672 g Substanz ergaben bei 18° und 756 mm Barometerstand 15,9 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
10,61 % N	10,92 % N.

Das Dimethylphenylhydrazoniumjodid schmilzt unter Zersetzung bei 137—138°. In Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich, in wasserfreiem Äther unlöslich.

Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Dimethylphenylhydrazoniumjodid.

2 g Dimethylphenylhydrazoniumjodid wurden mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbte sich zunächst durch Ausscheidung von Jod dunkelbraun, nach dem Verdampfen und Sublimieren des Jods in dem Kühler jedoch wieder hellgelb. Nach ¾ Stunden hatte sich

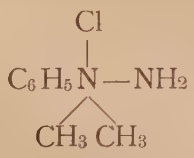
fast alles Jod ausgeschieden. Die Flüssigkeit und auch der Kühler wurde wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung im Scheidetrichter abgelassen.

Das Jod wurde dann titrimetrisch bestimmt.

Die auf diese Weise vom Jod befreite salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft, der Rest Feuchtigkeit wurde im Exsiccator abgesaugt. Es hinterblieben fast farblose Krystalle, die sich als salzsaures Dimethylanilin und Chlorammonium erwiesen.

Das Dimethylphenylhydrazoniumjodid spaltet sich also beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure unter complicierter Zersetzung in Jod, Dimethylanilin und Ammoniak.

Chlormethylat des α-Methylphenylhydrazins.



2 g Dimethylphenylhydrazoniumjodid wurden in Wasser gelöst und mit überschüssigem Chlorsilber 1 Stunde lang erhitzt. Hierbei fand ein Austausch des Jods gegen Chlor statt. Es wurde das Jodsilber abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rest der Feuchtigkeit wurde durch Absaugen an der Luftpumpe entfernt. Das Dimethylphenylhydrazoniumchlorid wurde nun in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther gefällt.

Es schieden sich hierbei weisse, derbe Kryställchen ab, die durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Äther analysenrein wurden.

Analyse:

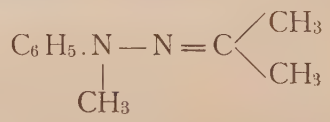
Halogenbestimmung:

0,231 g Substanz ergaben 0,1916 g AgCl entsprechend 0,0473 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
20,53 % Cl	20,47 % Cl.

Das Dimethylphenylhydrazoniumchlorid schmilzt bei 186—187°. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol; unlöslich in wasserfreiem Äther.

α-Methylphenylhydrazin und Aceton.

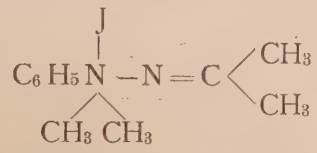


Die Darstellung des Acetonmethylphenylhydrazons geschah nach der von Degen[1] gegebenen Vorschrift. 10 g α-Methylphenylhydrazin wurden mit reinem Aceton im Überschuss versetzt. Nach sehr kurzer Zeit trat Trübung des Gemisches ein und es bildete sich unter Wasseraustritt ein Öl, welches Fehling'sche Lösung nicht mehr reduzierte. Hierauf wurde das überschüssige Aceton auf dem Wasserbade verdampft, das so isolierte Öl mit kohlensaurem

[1]) Annalen 236. 152.

Kali getrocknet und im Vakuum destilliert. Die Verbindung geht hierbei bei 156° und 40 mm Druck als ein völlig klares hellgelbes Öl über,

Acetonmethylphenylhydrazon und Jodmethyl.



10 g Acetonmethylphenylhydrazon wurden in 8 g wasserfreiem Äther gelöst und mit Jodmethyl im Überschuss versetzt.

Das Gemisch wurde in der Kälte sich selbst überlassen. Nach etwa ½ Stunde schieden sich gelbe Krystalle aus. Nachdem die Masse 12 Stunden gestanden hatte, war die Reaktion beendet. Die Krystallmasse wurde nun nach Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls und Äthers auf eine Thonplatte gestrichen, wodurch sie fast weiss wurde. Zur weiteren Reinigung werden die Krystalle in wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst und hieraus umkrystallisiert. Das Jodmethylat des Acetonmethylphenylhydrazons bildet weisse, glänzende Blättchen. In Wasser und Alkohol ist die Substanz leicht löslich, in wasserfreiem Äther unlöslich; beim Erhitzen auf 200° fängt sie an sich braun zu färben, gegen 208° erfolgt rasche Zersetzung verbunden, mit Gasentwicklung und Destillation einer farblosen Flüssigkeit, als Rückstand bleibt eine halb verkohlte Masse.

Analysen:

Jodbestimmung:

0,097 g Substanz ergaben 0,1517 g Ag J entsprechend 0,082 g J.

Berechnet:	Gefunden:
41,77 % J	41,62 % J.

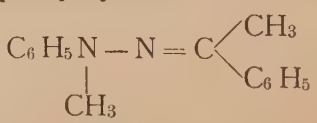
Stickstoffbestimmung:

0,1354 Substanz ergaben bei 16° und 750 mm Barometerstand 11 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
9,21 % N	9,34 % N.

Die Darstellung der Azoniumverbindungen des α-Methylphenylhydrazins, in denen die H-Atome der NH_2-gruppe durch Aldehyd- oder Ketonreste ersetzt sind, gelingt also sehr leicht, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, wenn man zuerst das α-Methylphenylhydrazin mit Aldehyden oder Ketonen kondensiert und erst auf diese Condensationsprodukte Jodmethyl einwirken lässt; ein Versuch, zuerst das Jodmethylat des α-Methylphenylhydrazins herzustellen und dieses Dimethylphenylhydrazoniumjodid mit Aldehyden oder Ketonen zu kondensieren, führt zu keinem Resultat.

α-Methylphenylhydrazin und Acetophenon.



10 g α-Methylphenylhydrazin wurden mit 9 g Acetophenon versetzt und mit verdünnter Essigsäure ½ Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt.

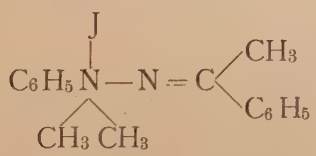
Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt, hierdurch schied sich ein hellgelbes Öl ab. Dieses Öl wurde ausgeäthert und über kohlensaurem Kali getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers krystallisierte das Acetophenonmethylphenylhydrazon in derben Prismen. Diese wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und zeigten einen Schmelzpunkt von 49—50°.

Hinsichtlich der Eigenschaften dieses Körpers wurden dieselben Beobachtungen gemacht wie dies von Degen[1] angegeben.

Degen[2] stellte das Acetophenonmethylphenylhydrazon dar, indem er molekulare Mengen Acetophenon und α-Methylphenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmte ohne Essigsäure hinzuzufügen.

Das nach diesen Angaben von mir hergestellte Acetophenonmethylphenylhydrazon konnte auf keine Weise krystallisiert erhalten werden.

Acetophenonmethylphenylhydrazon und Jodmethyl.



5 g Acetophenonmethylphenylhydrazon wurden mit überschüssigem Jodmethyl behandelt.

[1]) Annalen 236. 154.
[2]) Annalen 236. 154.

Das Gemisch wurde in der Kälte sich selbst überlassen. Das Acetophenonmethylphenylhydrazon löste sich sehr bald im Jodmethyl auf, wobei sich die Flüssigkeit dunkel färbte. Nach einigen Stunden schied sich das Jodmethylat zum grössten Teil in feinen Blättchen aus. Nachdem man das Gemisch 24 Stunden in der Kälte hatte stehen lassen, wurden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und durch wiederholtes Auflösen in wenig absolutem heissem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Äther gereinigt. Das Filtrat, in dem sich das nicht auskrystallisierte Jodmethylat befand, wurde nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther versetzt. Feine weisse Blättchen des Jodmethylats schieden sich aus.

Analysen:

Jodbestimmung:

0,1275 g Substanz ergaben 0,0814 g Ag J entsprechend 0,0439 g J.

Berechnet:	Gefunden:
34,7 % J.	34,50 % J.

Das Jodmethylat des Acetophenonmethylphenylhydrazons ist in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich, in wasserfreiem Äther unlöslich.

Beim Erhitzen auf 195° fängt es an sich braun zu färben, gegen 202° erfolgt rasche Zersetzung und Destillation einer farblosen Flüssigkeit, als Rückstand bleibt eine halbverkohlte Masse.

α-Methylphenylhydrazin und Formaldehyd.

$$C_6H_5N - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}} = C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H}{\diagdown H}$$

12 g Methylphenylhydrazin wurden mit käuflichem Formaldehyd im Überschuss versetzt. Beide Körper kondensierten sich unter Wasseraustritt und Bildung eines Öles, welches Fehling's Lösung nicht mehr reduzierte.

Nach Verdunsten des überschüssigen Formaldehyds wurde das gebildete Kondensationsprodukt ausgeäthert, mit kohlensaurem Kali getrocknet und nach Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert.

Das Methylenmethylphenylhydrazon bildet ein hellgelbes Öl, welches bei 122—123° und 17 mm Druck siedet. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, verdünnter Salzsäure, in Wasser ist es unlöslich.

Analysen:

Stickstoffbestimmung:

0,2260 g Substanz ergaben bei 10° und 765 mm Druck 39,3 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,89 %	20,96 % N.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1612 g Substanz ergaben 0,4216 g CO_2 und 0,1117 g H_2O.

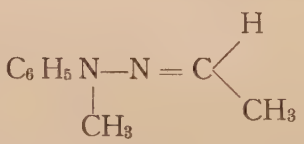
Berechnet:	Gefunden:
C = 71,64 %	71,32 % C
H = 7,46 „	7,69 „ H.

Methylenmethylphenylhydrazon und Jodmethyl.

5 g Methylenmethylphenylhydrazon wurden mit 6 g Jodmethyl versetzt und in einem geschlossenen Gefäss sich selbst überlassen.

Nach sehr kurzer Zeit färbte sich das Gemisch dunkelgrün, gleichzeitig bildeten sich kleine Krystalle. Nach 24 Stunden schien die Reaktion beendet. Die Krystalle wurden abfiltriert und durch Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Äther zu reinigen versucht. Es gelang jedoch nicht, analysenreine Krystalle zu erhalten, da dieselben beim Abfiltrieren sich sofort dunkelbraun färbten und verharzten. Ebenso konnte auch durch Einwirkung von Bromäthyl auf das Hydrazon kein Bromäthylat im reinen Zustande erhalten werden.

α-Methylphenylhydrazin und Acetaldehyd.



12 g α-Methylphenylhydrazin in ätherischer Lösung wurden allmählich und unter Kühlung mit 6 g Acetaldehyd versetzt.

Beide Substanzen kondensierten sich unter Wasseraustritt. Die ätherische Lösung wurde mit kohlensaurem Kali getrocknet und das nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl im Vakuum distilliert. Es siedet bei 121° und 8 mm Druck.

Analysen:

Stickstoffbestimmung:

0,1342 g Substanz ergaben bei 15° und 768 mm Druck 21,6 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
18,91 % N	19,05 % N.

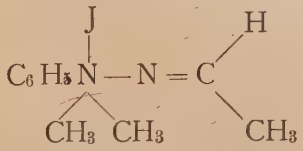
Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,143 g Substanz ergaben 0,3811 g CO_2 und 0,1047 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,97 %	72,68 % C.
H = 8,11 „	8,14 „ H.

Das Äthylidenmethylphenylhydrazon bildet ein hellgelbes Öl, welches in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich ist, etwas schwerer in verdünnter Salzsäure. Von Natronlauge wird es nicht angegriffen, auch reduziert es Fehling's Lösung selbst in der Wärme nicht.

Äthylidenmethylphenylhydrazon und Jodmethyl.



3 g Äthylidenmethylphenylhydrazon wurden mit 5 g Jodmethyl versetzt und in einem geschlossenen Gefäss sich selbst überlassen.

Schon nach einigen Stunden schied sich der grösste Teil des Jodmethylates in krystallinischer Form ab, dabei färbte sich das Reaktionsprodukt

dunkel. Die Krystalle wurden abfiltriert und durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Äther gereinigt. Das im Filtrat befindliche, nicht krystallisierte Jodmethylat wurde nach Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls ebenfalls durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Äther gereinigt und krystallisiert erhalten.

Analysen:

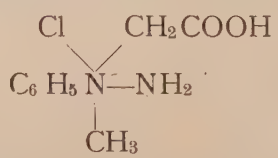
Halogenbestimmung:

0,123 g Substanz ergaben 0,0980 g AgJ entsprechend 0,0534 g J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 43,78 %	43,41 % J.

Das Äthylidendimethylphenylhydrazoniumjodid bildet weisse glänzende Blättchen. In Wasser und absolutem Alkohol ist die Substanz leicht löslich, in wasserfreiem Äther unlöslich; beim Erhitzen auf 190° fängt sie an sich braun zu färben, gegen 197° erfolgt rasche Zersetzung verbunden mit Gasentwicklung und Destillation eines farblosen Öles, als Rückstand bleibt eine halb verkohlte Masse.

α-Methylphenylhydrazin und mono-Chloressigsäure.



5 g α-Methylphenylhydrazin wurden mit 3,25 g reiner mono-Chloressigsäure versetzt. Die letztere

löste sich beim Reiben der Flüssigkeit mit einem Glasstabe sehr leicht in Methylphenylhydrazin auf; nach kurzer Zeit, während der das Reiben mit dem Glasstabe fortgesetzt wurde, erwärmte sich die ganze Masse, die sich in einer Krystallisierschale befand und erstarrte plötzlich zu einem fast weissen Krystallbrei, der nur durch etwas überschüssiges Methylphenylhydrazin gefärbt war. Um das letztere zu entfernen, wurde die ganze Masse auf einem Thonteller abgepresst, es hinterblieb ein weisser, fester Körper. Dieser wurde zur weiteren Reinigung in absolutem Alkohol an der Luftpumpe zur Krystallisation gebracht.

Der Körper krystallisiert in grossen, farblosen Prismen, die bei 79° weich werden und bei 84—85° schmelzen, diese sind leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, schwerer in Äther, Ligroin und Petroläther. Beim Stehen an der Luft färbt sich der Körper nach kurzer Zeit rotbraun, nach längerer Zeit tritt völlige Zersetzung ein.

Analysen:

Chlorbestimmung:

0,1688 g Substanz ergaben 0,109 g Ag Cl entsprechend 0,0269 g Cl.

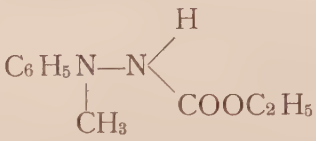
Berechnet:	Gefunden:
16,3 % Cl	15,94 % Cl.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,213 g Substanz ergaben 0,3875 g CO_2 und 0,122 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
49,91 % C	49,65 % C
6,01 % H	6,40 % H.

α-Methylphenylhydrazin und Chlorkohlensäureester.



15 g α-Methylphenylhydrazin wurden in 45 g wasserfreiem Äther gelöst und unter Abkühlung mit 8 g Chlorkohlensäureester ebenfalls in 25 g Äther gelöst, allmählich versetzt. Alsbald bildeten sich weisse Krystalle des salzsauren Methylphenylhydrazins, sowie ein gelbes Öl, welches im Äther gelöst blieb. Zur Vollendung der Reaktion wurde die Masse 12 Stunden lang sich selbst überlassen. – Dann wurde das salzsaure Methylphenylhydrazin abfiltriert und mit wasserfreiem Äther wiederholt gewaschen.

Im Filtrat hinterblieb nach Verdunsten des Äthers ein schwach braun gefärbtes Öl, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt wurde. Das hellgelbe Öl wurde dem Destillat durch Ausschütteln mit Äther entzogen und mit kohlensaurem Kali getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das Öl analysiert.

Analysen.

Stickstoffbestimmungen:

I. 0,1174 g Substanz ergaben bei 16° und 763 mm Barometerstand 10,4 ccm feuchten Stickstoff.

II. 0,1201 g Substanz ergaben bei 15° und 758 mm Barometerstand 10,7 ccm feuchten Stickstoff.

III. 0,109 g Substanz ergaben bei 12° und 740 mm Barometerstand 9,4 ccm feuchten Stickstoff.

IV. 0,1466 g Substanz ergaben bei 20° und 740 mm Barometerstand 13 ccm feuchten Stickstoff.

V. 0,241 g Substanz ergaben bei 21° und 740 mm Barometerstand 21,4 ccm feuchten Stickstoff.

Kohlenwasserstoffbestimmungen.

I. 0,1681 g Substanz ergaben 0,4061 g CO_2 und 0,0974 g H_2O.

II. 0,1993 g Substanz ergaben 0,4766 g CO_2 und 0,1006 g H_2O.

III. 0,1563 g Substanz ergaben 0,3745 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.

Zusammenstellung.

	I.	II.	III.	IV.	V.
N =	10,3 %	10,4 %	9,96 %	9,87 %	9,84 %
		I.	II.	III.	
C =		65,88 %	65,2 %	65,34 %	
H =		6,4 „	5,6 „	5,48 „	

Durchschnitt:

Berechnet: C = 61,85; H = 7,21; N = 14,43 %
Gefunden: C = 65,47; H = 5,82; N = 10,07 %

Es gelang also auf keine Weise das Urethan des α-Methylphenylhydrazins rein darzustellen, stets bildete sich die mono-Methylanilinverbindung nebenbei. Das Urethan des α-Methylphenylhydrazins ist löslich in Alkohol und Äther. Es gelang nicht, dasselbe aus heissem Wasser, in welchem es sehr

schwer löslich ist, krystallisiert zu erhalten. Von verdünnter Salzsäure wird es selbst beim Kochen nicht verändert, auch reduziert es Fehling's Lösung nicht.

Monomethylanilin und Chlorkohlensäureester.

$$C_6H_5N(CH_3)-COOC_2H_5$$

24 g Monomethylanilin wurden in 75 g wasserfreiem Aether gelöst. Zu dieser Lösung wurden 15 g Chlorkohlensäureester in 50 g wasserfreiem Äther gelöst aus einem Tropftrichter unter Kühlung allmählich hinzugefügt. Es schied sich alsbald salzsaures Monomethylanilin aus.

Zur Vollendung der Reaktion wurde die Masse 12 Stunden sich selbst überlassen und dann das salzsaure Salz unter Nachspülen mit wasserfreiem Äther abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein schwach braun gefärbtes Öl. Dieses wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. Das hellgelbe Öl wurde dem Destillat durch Ausschütteln mit Äther entzogen und die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers wurde das Öl im Vakuum destilliert.

Das bei 130—135° und 9 mm Druck erhaltene fast farblose Öl ist leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in heissem Wasser und unlöslich

in kaltem Wasser. Von verdünnter Salzsäure wird es selbst beim Kochen nicht verändert, auch reduziert es Fehling's Lösung nicht.

Analysen:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1448 g Substanz ergaben 0,3546 g CO_2 und 0,0958 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,03 %	66,78 %
H = 7,2 „	6,35 „

Stickstoffbestimmung:

0,164 g Substanz ergaben bei 19° und 758 mm Barometerstand 11,6 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,81 %	8,11 %.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Urethan des mono-Methylanilins.

12 g des Urethans des mono-Methylanilins wurden 18 Stunden lang am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilauge erhitzt. Es resultierte ein Körper, der in Wasser unlöslich war, sich aber leicht in verdünnter und konzentrierter Salzsäure löste. Dieser Körper wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, das Destillat ausgeäthert und nach Verdunsten des Äthers destilliert.

Das bei 192° siedende Öl erwies sich als mono-Methylanilin. Es hatte also beim Kochen des Urethans des mono-Methylanilins keine Verseifung

unter der Bildung des Kaliumsalzes einer Phenylmethylcarbaminsäure stattgefunden, sondern eine Spaltung in mono-Methylanilin und Kohlensäure.

Einwirkung von Brom auf das Urethan des mono-Methylanilins.

$$C_6H_4Br.N(CH_3) - CO\,OC_2H_5$$

7,32 g des Urethans des mono-Methylanilins wurden in 10 g Chloroform gelöst und allmählich mit genau der molekularen Menge, 6,55 g Brom ebenfalls in 10 g Chloroform gelöst, versetzt und das Gemisch dann am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. — Die dunkle Färbung der Flüssigkeit ging nach 6 Stunden in hellgelb über, die Reaktion war also beendet.

Das Produkt wurde nach dem Abkühlen mit kohlensaurem Kali getrocknet. Das nach Verdunsten des Chloroforms im Vakuum destillierte Öl siedete bei 158—161° und 8 mm Druck. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. Von verdünnter Salzsäure und Natronlauge wird es nicht angegriffen.

Analysen:

Brombestimmung:

0,2569 Substanz ergaben 0,1884 g Ag Br entsprechend 0,0802 g Br.

Berechnet:	Gefunden:
30,9 % Br	31,2 % Br.

Versetzt man 2 g des Urethans des mono-Methylanilins mit Brom im Überschuss und erhitzt am Rückflusskühler, so erhält man ein Gemisch des mono- und dibromides.

Analyse:

Brombestimmung:

0,2667 g Substanz ergaben 0,2386 g Ag Br entsprechend 0,1015 g Br.

Berechnet:		Gefunden:
mono-Verb.	30,89 % Br	38,2 % Br.
di-Verb.	47,3 „ Br.	

Nitroverbindung des Urethans des mono-Methylanilins.

$$C_6H_4NO_2N - COOC_2H_5$$
$$|$$
$$CH_3$$

3 ccm rauchende Salpetersäure wurden in einem Reagenzglas tropfenweise mit dem Urethan des mono-Methylanilins versetzt und zwar so, dass man die Tropfen langsam und unter guter Kühlung an der Wandung des Glases herunterlaufen liess. Nachdem man auf diese Weise etwa 2 g Substanz in der Salpetersäure gelöst hatte, wurde der Inhalt in viel kaltes Wasser gegossen. Es fand sofortige Ausscheidung von feinen Krystallen statt. Diese wurden abfiltriert und aus verdünntem Alkohol

umkrystallisiert. Die feinen, hellgelben Nadeln der Nitroverbindung zeigten einen Schmelzpunkt von 111—112°. Sie sind leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,129 g Substanz ergaben bei 10½° und 749 mm Barometerstand 14,8 ccm feuchten Stickstoff

Berechnet:	Gefunden:
12,5 % N	13,49 % N.

Vorliegende Arbeit wurde im chem. Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.